

DERWENT-ACC-NO: 1983-08617K

DERWENT-WEEK: 198304

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Barium titanate semiconductor
ceramic - contains addn.
of rare earth element, antimony,
bismuth, or yttrium etc.
is useful for thermistors etc.

PATENT-ASSIGNEE: TOYOTA JIDOSHA KK [TOYT]

PRIORITY-DATA: 1981JP-0087165 (June 5, 1981)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	
LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 57202703 A	005	December 11, 1982
	N/A	N/A

INT-CL (IPC): C04B035/46, H01C007/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 57202703A

BASIC-ABSTRACT:

Semiconductor ceramic is composed of barium titanate and an addition such as an oxide of rare earth element, Sb, Bi, Y, etc. Above 1 wt.% another addition agent composed of ZnO, NiO and TiO₂ is added to the barium titanate system semiconductor ceramics. In this case, the total amount of NiO and TiO₂ is more than 5 mol.% against the total amount of ZnO, NiO and TiO₂, and the mol. ratio of the content of TiO₂ to the content of NiO is less than 10.

The ceramic has a positive temp. coefficient and low change of resistivity, and is used for thermistors, heaters, etc.

Typically raw materials of BaCO₃, La₂O₃ and TiO₂ (0.998:0.002:1 by mol.) are mixed to produce a powder material. ZnO, TiO₂ and NiO are mixed so as to obtain the compsn. of 85:11:4 by mol. These materials are pre-baked and pulverised to form an addition agent. 1 wt.% addition agent is added to the powdery material to provide a resistor.

DERWENT-CLASS: L03 V01 X25

CPI-CODES: L02-G07D; L03-B01A;

EPI-CODES: V01-A02B; X25-B01B;

⑯ 公開特許公報 (A)

昭57-202703

⑯ Int. Cl.³
H 01 C 7/02
C 04 B 35/46

識別記号

府内整理番号
6918-5E
6375-4G

⑯ 公開 昭和57年(1982)12月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯ チタン酸バリウム系半導体磁器

⑯ 特願 昭56-87165

⑯ 出願 昭56(1981)6月5日

⑯ 発明者 神谷英夫

豊田市永覚新町二丁目56番地

⑯ 発明者 長谷川弘

豊田市トヨタ町1番地

⑯ 出願人 トヨタ自動車工業株式会社

豊田市トヨタ町1番地

⑯ 代理人 弁理士 鵜沼辰之 外2名

明細書

1. 発明の名称

チタン酸バリウム系半導体磁器

2. 特許請求の範囲

- (1) チタン酸バリウムと半導体化添加物とを含むチタン酸バリウム系半導体磁器において、酸化亜鉛、酸化ニッケル及び酸化チタンを含み、かつ酸化ニッケルと酸化チタンとの含量が酸化亜鉛、酸化ニッケル及び酸化チタンの含量に対して5モル%以上であるとともに、酸化チタンの含有量と酸化ニッケルの含有量とのモル比が1.0以下である添加物を、前記チタン酸バリウムと前記半導体化添加物との含量に対して1重量%以上添加したことを特徴とするチタン酸バリウム系半導体磁器。
- (2) 特許請求の範囲第1項において、前記酸化亜鉛、酸化ニッケル及び酸化チタンを含む添加物を前記チタン酸バリウムと前記半導体化添加物との含量に対して1~1.1重量%添加したことを特徴とするチタン酸バリウム系半導体磁器。
- (3) 特許請求の範囲第1項又は第2項において、

前記酸化亜鉛、酸化ニッケル及び酸化チタンを含む添加物における、酸化ニッケルと酸化チタンとの含量が酸化亜鉛、酸化ニッケル及び酸化チタンの含量に対して5~20モル%であることを特徴とするチタン酸バリウム系半導体磁器。

(4) 特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項において、前記酸化亜鉛、酸化ニッケル及び酸化チタンを含む添加物における、酸化チタンの含有量と酸化ニッケルの含有量とのモル比が1~7であることを特徴とするチタン酸バリウム系半導体磁器。

3. 発明の詳細な説明

本発明はチタン酸バリウム系半導体磁器に係り、特にキュリー温度より低い温度域における抵抗変化が極めて小さいチタン酸バリウム系半導体磁器に関する。

チタン酸バリウムに微量の稀士類元素又はSb、Bi、Yなどの金属の酸化物を添加すると半導体化して、正の温度係数(PTC)を有するようになることはよく知られている。特にキュリー温度以

上では抵抗が急激に増大する特性を有し、この特性を利用して PTC ヒータや無接点スイッチなどが実用化されている。PTC ヒータにおいては、温度が上昇すると電流が減り、温度が下がると自動的に電流が増加し、定温発熱体として作動する。

しかしながら、酸化バリウム系半導体においては常温からキュリー温度直下にかけて抵抗が低下してゆく傾向がある。即ち、キュリー温度直下における抵抗は常温付近の抵抗よりも小さくなることが多い。そのため、ヒータに流れる電流は、始動後一時的に大電流が流れ（突入電流）、キュリー温度に達した後一定電流（定常電流）が流れようになる。

このようなヒータを内燃機関用の各種ヒータとして用いると、一時的に大電流を供給することから電源であるバッテリの消耗が激しくなるとともに、回路内のヒューズ容量を大きくする必要があることから回路系統の異常時にヒューズが作動しない等の問題が生ずる。

本発明はこのような従来技術の問題点を解消し、

キュリー温度より低い温度域における抵抗変化が極めて小さいチタン酸バリウム系半導体磁器を提供するにある。

発明者らは、半導体化添加物を含むチタン酸バリウムに酸化亜鉛、酸化ニッケル及び酸化チタンを一定の割合で少量添加すると、キュリー温度より低い温度域における抵抗変化が小さくなることを見出し本発明に到達した。

即ち本発明はチタン酸バリウムと半導体化添加物とを含むチタン酸バリウム系半導体磁器において、酸化亜鉛、酸化ニッケル及び酸化チタンを含み、かつ酸化ニッケルと酸化チタンとの合量が酸化亜鉛、酸化ニッケル及び酸化チタンの合量に対して 5 モル% 以上であるとともに、酸化チタンの合量と酸化ニッケルの合量とのモル比が 1.0 以下である添加物を、前記チタン酸バリウムと前記半導体添加物との合量に対して 1 重量% 以上添加したことを特徴とするものである。

半導体化添加物としては稀土類元素あるいは Sb、Bi、Y などの金属の酸化物が用いられることは從

来と同様である。この添加量は微量でよく例えばチタン酸バリウムに対して 0.1 ~ 2 モル% 程度でよい。

酸化亜鉛を主成分とし酸化ニッケル、酸化チタンを含む添加物の添加量は、チタン酸バリウム及び半導体化添加物の合量に対して 1 $\frac{wt}{wt}$ % 以上である。1 $\frac{wt}{wt}$ % よりも少ないとキュリー温度直下付近の抵抗が常温付近の抵抗よりも小さくなり、添加の効果が小さい。また 1 $\frac{wt}{wt}$ % よりも多くなると常温における抵抗が大きくなることから、この添加率は 1 ~ 1 $\frac{wt}{wt}$ % とするのが好ましい。

この添加物における酸化ニッケルと酸化チタンの合量の合量は、酸化亜鉛、酸化ニッケル及び酸化チタンの合量に対して 5 モル% 以上である。5 モル% よりも少ないとキュリー温度直下付近の抵抗よりも小さくなり不適当である。また 20 モル% よりも多くなると常温における抵抗が大きくなるので、この添加量は 5 ~ 20 モル% が好ましい。

また、この添加物における酸化ニッケルと酸化

チタンの合量のモル比は 1.0 以下である。この比が 1.0 よりも大きくなるとキュリー温度直下付近の温度における抵抗が常温付近の抵抗よりも小さくなり不適当である。特にこのモル比が 7 以下になるとキュリー温度直下付近の温度における抵抗が常温付近の抵抗と近似し好ましい。また、このモル比が 1 よりも小さくなると逆にキュリー温度直下における抵抗が常温付近の抵抗よりも大きくなり過ぎることから、このモル比としては 1 ~ 7 が好ましい。

本発明のチタン酸バリウム系半導体磁器は例えば次の様にして製造される。即ち、略等モル量の酸化チタンと酸化バリウムに対して微量の半導体化添加物及び酸化亜鉛を主成分とし酸化チタンと酸化ニッケルを含有する添加物を加え粉碎混合した後仮焼する。この仮焼物にバインダーを添加して粉碎、混合、整粒した後成形し、焼結して磁器とするものである。

なお酸化チタン、酸化バリウム、半導体化添加物、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ニッケルとして

は酸化物のほかに、焼成の結果酸化物となるもの例えば炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、しゅう酸塩などをも用いることができる。

以下実施例及び比較例について説明する。

実施例1～4、比較例1～2

市販の高純度の BaCO_3 、 La_2O_3 及び TiO_2 粉末を 0.998 : 0.002 : 1 (モル比) の割合で配合し、ゴムを内張りしたポットミルにウエーブ玉とともに入れて混合、粉碎した。これを 1000～1200°C で 1 時間仮焼した後粉碎し、50～200 メッシュの粉末とした (以下これを基本原料という)。

次に市販の高純度の ZnO 、 TiO_2 及び NiO をモル比で 8.5 : 1.1 : 4 となるように配合し、同様のポットミルで 20 時間粉碎・混合した後、1300°C 2 時間大気中にて仮焼した後粉碎し 50-200 メッシュの添加物原料とした。

基本原料 100 重量部に対し、添加物原料を重量部でそれぞれ 0.7 (比較例 2)、1 (実施例 1)、5 (実施例 2)、11 (実施例 3)、15 (

実施例 4) となるように混合し、バインダーとしてポリビニルアルコールを 5 重量部添加し同様のポットミルで 5～50 μm に粉碎し 800 部/㎤ の成形圧で直径 1.3 ㎜、厚さ 2 ㎜の円板とし、1150°C で 2 時間大気中で焼成し磁器とした。

また基本原料のみを同様に成形、焼結し磁器とした (比較例 1)。ただし焼成条件は 1300°C 1 時間とした。

得られた磁器の両端面にニッケル電極を設け、印加電圧 4 V で抵抗の温度変化を測定した。その結果を第 1 表及び第 1 図に示す。なおこれらの磁器のキュリー温度は略 110～130°C であつたのでキュリー温度直下の温度における抵抗として 100°C における抵抗 (以下 R_{100} という) を採択した。表 1 において R_{100} は常温 (25°C) における抵抗を表わす。以下同様である。

実施例 5～8、比較例 3

基本原料 100 重量部に対し、第 2 表に示すように、主として ZnO の含有率を 70～98% の間でえた組成の添加物原料を 5 重量部添加し、実

施例 1～4 と同様にして成形、焼結して磁器とし、抵抗の温度特性を測定した。この結果を第 2 表及び第 2 図に示す。

実施例 9～12、比較例 4

基本原料 100 重量部に対し、第 3 表に示すように、 TiO_2 : NiO のモル比を 0.67～1.40 の範囲で変化させた組成の添加物原料を 5 重量部添加し、実施例 1～4 と同様にして成形、焼結して磁器とし、抵抗の温度特性を測定した。この結果を第 3 表及び第 3 図に示す。

第 1 表及び第 1 図より添加原料の出発原料に対する比が 1 wt% よりも小さくなると R_{100} / R_{100} が 1 よりも急激に増大すること、及び 11% を越えると R_{100} が大きくなることが認められる。

第 2 表及び第 2 図より、添加原料における TiO_2 と NiO の含有率のモル含有率が 5% よりも小さくなると R_{100} / R_{100} が 1 よりも急激に増大すること、及び 20% を越えると R_{100} が大きくなることが認められる。

第 3 表及び第 3 図より、添加原料中における

添加 出発 原料 モル 比	添加原料組成 (モル)			R_{100} / R_{100}	X	X	○	○	○	○	△
	ZnO	TiO_2	NiO								
比較例 1 1.00:0	8.5	1.1	4	2.75	1.5	2.5					
比較例 2 1.00:0.7	8.5	1.1	4	2.75	4.0	2.3					
実施例 1 1.00:1	8.5	1.1	4	2.75	4.3	1.1					
実施例 2 1.00:5	8.5	1.1	4	2.75	4.5	1.0					
実施例 3 1.00:11	8.5	1.1	4	2.75	4.8	0.9					
実施例 4 1.00:15	8.5	1.1	4	2.75	3.00	0.9					

* ○…優れる △…やや優れる ×…不適当を表わす
* ○…優れる △…やや優れる ×…不適当を表わす

出発原料 [添加物 原料] (重量比)	添加物原料組成(モル)			R_{25} (Ω)	R_{25}/R_{100}	評価*	
	ZnO	TiO ₂	NiO				
比較例3	1.00:	5.98	1	1	1.0	3.0	2.4
実施例5	1.00:	5.95	3	2	1.5	3.5	1.3
実施例6	1.00:	5.90	7	3	2.3	3	1.1
実施例7	1.00:	5.80	15	5	3.0	6.0	1.0
実施例8	1.00:	5.70	22	8	2.7	5	0.9

出発原料 [添加物 原料] (重量比)	添加物原料組成(モル)			R_{25} (Ω)	R_{25}/R_{100}	評価*	
	ZnO	TiO ₂	NiO				
比較例4	1.00:	5.85	1.4	1	1.4	6.0	2.3
実施例9	1.00:	5.85	13.5	1.5	9.0	5.0	1.4
実施例10	1.00:	5.85	13	2	6.5	4.7	1.2
実施例11	1.00:	5.85	9	6	1.5	4.2	1.0
実施例12	1.00:	5.85	6	9	0.67	4.0	0.4

第2表

第3表

は添加原料における TiO_2 と NiO の含量のモル含有率と R_{25}/R_{100} 及び R_{25} の関係を示す図、第3図は添加物原料中ににおける TiO_2 と NiO のモル比と R_{25}/R_{100} 及び R_{25} の関係を示す図、第4図は実施例2と比較例1に係る磁器の抵抗一温度特性を示す図である。

代理人 鳥沼辰之
(ほか2名)

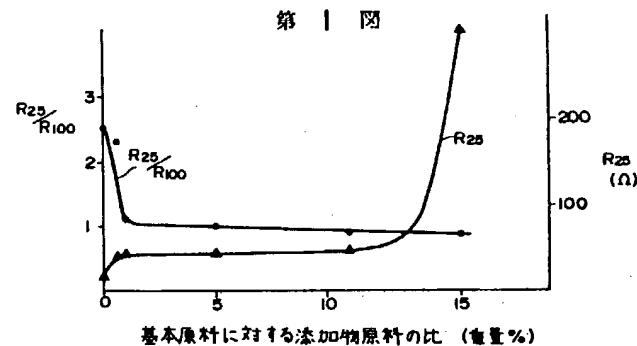
TiO_2 と NiO のモル比が 1.0 を越えると R_{25}/R_{100} が 1 よりも急激に増大すること、及び TiO_2 と NiO のモル比が 1 よりも小さくなると R_{100} が R_{25} よりも相当に大きくなることが認められる。

なお第4図に実施例2及び比較例1に係る半導体磁器の抵抗一温度特性を示す。第4図より、実施例2に係る磁器は常温からキュリー温度直下の温度域において抵抗が変化しないことが認められる。一方比較例1に係る磁器は常温から 100°C にかけて抵抗が次第に小さくなることが認められる。又キュリー温度は略 100 ~ 130°C であることも認められる。

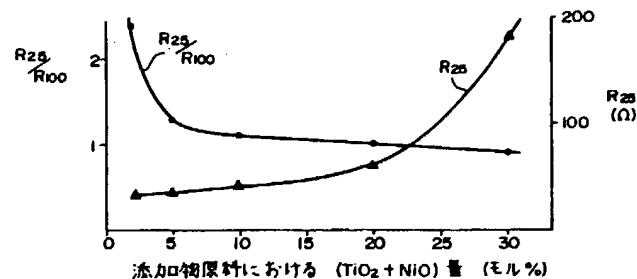
以上詳述したように本発明に係るチタン酸バリウム系半導体磁器はキュリー温度よりも低い温度域において温度が上昇しても抵抗値が低下することなく、温度上昇時に過大な電流が流れることがない。

4. 図面の簡単な説明

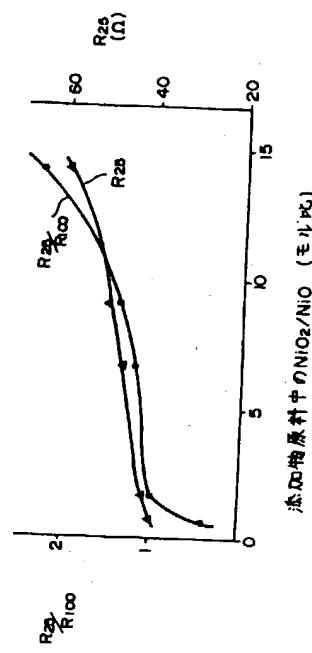
第1図は添加物原料の基本原料に対する重量比と R_{25}/R_{100} 及び R_{25} の関係を示す図、第2図



第2図



第3図



第4図

